

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-067405

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl. H01B 1/22

C09J 4/02

H05K 1/09

(21)Application number : 03-227876 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 09.09.1991 (72)Inventor : NOMURA HIDESHI
ASANO MASAYA
KITAGAWA TAKAO

(54) PHOTORESISTIVE ELECTRIC CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a conductor pattern having a fine line width by exposing a film formed of a predetermined photoreactive conductive paste via a pattern mask, and applying developing and the like with a developer.

CONSTITUTION: Exposure is conducted via a pattern mask onto a film formed by application of a photoreactive conductive paste including a conductive metallic component grain, acrylic copolymer having an ethylene unsaturated group in a side chain, photoreactive polymerizing compound, and a photo polymerization initiator. Then, developing is conducted with a developer to form a

pattern, followed by a heat treatment, and a conductor pattern having a fine line width of 100µm or less is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3672105

[Date of registration] 28.04.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-10662

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.06.2002

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in the metal component particle which has conductivity, and the (b) side chain, (c) photoreaction polymerization nature compound, and photosensitive conductive paste characterized by containing (d) photopolymerization initiator.

[Claim 2] Photosensitive conductive paste according to claim 1 characterized by the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical containing a methyl methacrylate in a side chain as a copolymerization component at least.

[Claim 3] Photosensitive conductive paste according to claim 1 which the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain makes add the ethylene nature unsaturated compound which has a glycidyl group to the acrylic principal chain polymer which has a carboxyl group.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the photosensitive conductive paste for forming a conductor pattern on the ceramic circuit board.

[0002]

[Description of the Prior Art] When forming a conductor pattern on current and a ceramic substrate, the approach of screen-stenciling conductive paste is used. In base-metal pastes, such as silver system pastes which form a conductor pattern in an alumina ceramic substrate or a glass ceramic substrate, such as silver and silver-platinum, and copper, nickel, 150-200 micrometers is the present condition, and the resolution in screen printing is not easy to form a more detailed pattern.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was originated in view of the fault of this conventional technique, and the place made into the purpose is to offer the photosensitive conductive paste which makes it possible to form a conductor pattern 100 micrometers or less easily on a ceramic substrate.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is attained by the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in the metal component particle which has (a) conductivity, and the (b) side chain, (c) photoreaction polymerization nature compound, and the photosensitive conductive paste characterized by containing (d) photopolymerization initiator.

[0005] The above-mentioned photosensitive conductive paste is applied on what made a ceramic substrate [finishing / sintering] or non-calcinated ceramic powder the shape of a slurry using the organic binder, the plasticizer, the solvent, etc., and carried out film formation to the shape of a sheet with the doctor blade method etc. (generally called a green sheet). Subsequently, a spreading film surface top is covered with a pattern mask, and exposure is performed. And an unexposed part is removed by the immersion to a developer and the detailed pattern which consists of a metal component particle which has conductivity, and

an organic copolymer is obtained. Then, the conductor pattern of a detailed metal can be obtained by calcinating at an elevated temperature, and pyrolyzing and removing an organic copolymer.

[0006] The metal component particle which has the conductivity used by this invention is a particle of base metal, such as a particle of noble metals, such as gold, silver, platinum, and palladium, and these alloys, and copper, nickel, molybdenum, a tungsten, and these alloys etc. In order to form a conductor pattern with a line breadth of 100 micrometers or less, as for these particles, it is desirable for 50 micrometers or less of mean particle diameter to be 30 micrometers or less more preferably.

[0007] The acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in the side chain of this invention can be manufactured by making an ethylene nature partial saturation radical add to the acrylic principal chain polymer which was made to carry out copolymerization of unsaturated carboxylic acid and the ethylene nature unsaturated compound, and formed them as a pendant.

[0008] As a concrete example of unsaturated carboxylic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, vinyl acetic acids, or these acid anhydrides are mentioned. On the other hand as a concrete example of an ethylene nature unsaturated compound A methyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl acrylate, ethyl methacrylate, Acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid isopropyl, methacrylic-acid n-propyl, Methacrylic-acid isopropyl, acrylic-acid n-butyl, n-butyl methacrylate, Acrylic-acid sec-butyl, methacrylic-acid sec-butyl, isobutyl acrylate, Methacrylic-acid ISO-butyl, acrylic-acid tert-butyl, methacrylic-acid tert-butyl, Especially although acrylic-acid n-pentyl, methacrylic-acid n-pentyl, styrene, p-methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, etc. are mentioned, it is not restricted to what was mentioned here. And the good copolymer of pyrolysis nature can be obtained by including a methyl methacrylate at least out of the ethylene nature unsaturated compound mentioned above as a copolymerization component of these acrylic principal

chain polymers.

[0009] There is a thing like a vinyl group, an allyl group, an acrylic radical, and an methacrylic radical as a pendant which has an ethylene nature partial saturation radical. The approach of making such a pendant adding to an acrylic principal chain polymer has the common approach of making carry out the addition reaction of the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have a glycidyl group to the carboxyl group in an acrylic principal chain polymer, and making.

[0010] As the ethylene nature unsaturated compound and acrylic-acid chloride which have the glycidyl group said here, metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether, alpha-ethyl metaglycidyl acrylate, crotonylglycidyl ether, crotonic-acid glycidyl ether, isocrotonic acid glycidyl ether, acrylic-acid chloride methacrylic acid chloride, an allyl chloride, a meta-allyl chloride, etc. are mentioned. Moreover, to the carboxyl group in an acrylic principal chain polymer, the 0.05-1-mol equivalent is desirable still more desirable, and the amount of addition of these ethylene nature unsaturated compounds or acrylic-acid chloride has the desirable 0.1-1-mol equivalent. The amount of addition of an ethylene nature unsaturated compound becomes poor [a sensitization property] under with the 0.05-mol equivalent, and formation of a pattern becomes difficult.

[0011] The photoreaction polymerization nature compound used by this invention is a compound containing the carbon-carbon unsaturated bond which has photoreaction nature. As the concrete example, allyl compound acrylate, benzyl acrylate, Butoxy ethyl acrylate, butoxy triethylene glycol acrylate, Cyclohexyl acrylate, dicyclopentanil acrylate, JISHIKURO pentenyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, glycerol acrylate, glycidyl acrylate, Heptadecaphlorodecyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, ISOBO nil acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, isodecyl acrylate, Iso octyl acrylate, lauryl acrylate, 2-methoxy ethyl acrylate, Methoxy ethylene glycol acrylate, methoxy diethylene-glycol acrylate, OKUTAFURORO pentyl acrylate, phenoxy ethyl acrylate, Stearyl acrylate, triphloroethyl acrylate,

arylation cyclohexyl diacrylate, Bisphenol A diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1, 3-butylene-glycol diacrylate, ethylene glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Polyethylene glycol diacrylate, dipentaerythritol hexa acrylate, Dipentaerythritolmonohydroxy PENTA acrylate, ditrimethylol propane tetra-acrylate, Glycerol diacrylate, methoxy-ized cyclohexyl diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Polypropylene-glycol diacrylate, triglycerol diacrylate, Although what changed trimethylol propane thoria chestnut RATO and the above-mentioned acrylate into methacrylate, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, a 1-vinyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned, it is not limited to especially these. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0012] The photopolymerization initiator used by this invention is a well-known thing. As the concrete example A benzophenone, methyl o-benzoylbenzoate, 4, and 4'-bis(dimethylamino) benzophenone, A 4 and 4'-bis(diethylamino) benzophenone, 4, and 4'-dichloro benzophenone, 4-benzoyl-4'-methyl diphenyl ketone, dibenzyl ketone, full -- me -- a non, 2, and 2'-diethoxy acetophenone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone -- 2-hydroxy-2-methylpropiohenone, a p-t-butyl dichloro acetophenone, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-chloro thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, a diethyl thioxan ton, benzyl, Benzyl dimethyl ketal, a benzyl-beta-methoxy ethyl acetal, A benzoin, benzoin methyl ether, benzoin butyl ether, Anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, 2-amyl anthraquinone, beta-KURORU anthraquinone, an anthrone, benzanthrone, dibenzosulfone, A methylene anthrone, 4-azide benzal acetophenone, 2, a 6-bis(p-azide benzylidene) cyclohexanone, 6-bis(p-azide benzylidene)-4-methylcyclohexanone, The 1-phenyl -1, a 2-butanedione-2-(o-methoxycarbonyl) oxime, A 1-phenyl-propane dione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, A 1-phenyl-propane dione-2-(o-benzoyl) oxime, 1, a 3-diphenyl-propane trione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 1 - Phenyl-3-ethoxy-propane trione-2-(o-benzoyl) oxime, A Michler's ketone, 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Moreover, naphthalene sulfonyl chloride, quinoline sulfonyl chloride, N-phenylthio

acridone, 4, and 4'-azobisisobutyronitril, Diphenyl disulfide, bends thiazole disulfide, triphenyl phosphine, Although the combination of reducing agents, such as photoreduction nature coloring matter, such as a camphor quinone, carbon tetrabromide, a TORIBUROMO phenyl sulfone, a peroxidation benzoin and eosine, and a methylene blue, an ascorbic acid, and triethanolamine, etc. is mentioned, it is not limited to especially these. this invention -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0013] As for the metal component particle which has conductivity, in the photosensitive conductive paste of this invention, it is desirable at a weight ratio more preferably the amount of one to 20 times and that it is the amount of two to 10 times to total of the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain, a photoreaction polymerization nature compound, and a photopolymerization initiator. If there are too few amounts of the metal component particle which has conductivity, the electric resistance of the conductor pattern formed will become large too much. On the other hand, if there are too many amounts of the metal component particle which has conductivity, it will become difficult to form a detailed conductor pattern. Moreover, to a photoreaction polymerization nature compound, the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain is a weight ratio, and is usually **** for the amounts of 0.1 to 10 times. If there are too few amounts of this acrylic copolymer, there is a possibility that the viscosity of a paste may become small too much and the homogeneity of distribution in the paste of the metal component particle which has conductivity may become poor. On the other hand, if there are too many amounts of an acrylic copolymer, the solubility to the developer of an unexposed part will serve as a defect. Furthermore, a photopolymerization initiator is usually more preferably used for a side chain two to 25% of the weight 0.1 to 50% of the weight to the sum of an acrylic copolymer and a photoreaction polymerization nature compound which has an ethylene nature partial saturation radical. If there are too few amounts of a photopolymerization initiator, photosensitivity will become poor, the component

by which optical bridge formation will be carried out if there are too many amounts of a photopolymerization initiator decreases too much, and there is a possibility that the survival rate of the exposure section at the time of development may become small too much.

[0014] Although it can manufacture by distributing the metal component particle which the photosensitive conductive paste of this invention dissolves the acrylic copolymer and photopolymerization initiator which have an ethylene nature partial saturation radical in a side chain in a photoreaction polymerization nature compound, and has conductivity in this solution When the acrylic copolymer and photopolymerization initiator which have an ethylene nature partial saturation radical in a side chain do not dissolve in a photoreaction polymerization nature compound, Or the organic solvent which the mixture of this acrylic copolymer, a photopolymerization initiator, and a photoreaction polymerization nature compound can dissolve may be added to adjust the viscosity of a solution. That the organic solvent used at this time should just be what may dissolve the mixture of the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical, a photopolymerization initiator, and a photoreaction polymerization nature compound in a side chain, although not limited especially, methyl cellosolve, ethylcellosolve, butyl cellosolve, a methyl ethyl ketone, dioxane, an acetone, a cyclohexanone, cyclopentanone, isobutyl alcohol, isopropyl alcohol, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, etc. and the mixture of organic solvents containing one or more of sorts of these are used suitably.

[0015] Moreover, the sensitizer in which photosensitivity is raised and it deals may be added to the photosensitive conductive paste of this invention. As a concrete example of a sensitizer, 2, 5-bis(4'-diethylamino benzal) cyclopentanone, 2, a 6-bis(4'-dimethylamino benzal) cyclohexanone, 2, 6-bis(4'-diethylamino benzal)-4-methylcyclohexanone, A Michler's-ketone, 4, and 4'-bis(diethylamino)-benzophenone, A 4 and 4'-bis(dimethylamino) chalcone, 4, and 4'-bis(diethylamino) chalcone, p-dimethylamino thinner millimeter DENINDANON, p-dimethylamino benzylidene in DANON, 2-(p-dimethylamino phenyl vinylene)

benzothiazole, 2 -(p-dimethylamino phenyl vinylene)- Iso naphth thiazole, 1, a 3-bis(4'-dimethylamino benzal) acetone, 1, a 3-bis(4'-diethylamino benzal) acetone, A 3 and 3'-carbonyl-screw (7-diethylamino coumarin), N-phenyl-N'-ethyl ethanolamine, N-phenyl diethanolamine, N-tolyl diethanolamine, N-phenyl ethanolamine, dimethylamino isoamyl benzoate, Although diethylamino isoamyl benzoate, 3-phenyl-5-iso oxazolone, 1-phenyl-5-benzoyl thio-tetrazole, 1-phenyl-5-ethoxycarbonyl thio-tetrazole, etc. are mentioned, it is not limited to especially these. this invention -- these sensitizers -- one sort -- or two or more sorts can be used. In addition, there are some sensitizers which act also as a photopolymerization initiator.

[0016] When adding a sensitizer to the photosensitive conductive paste of this invention, the addition is usually 0.5 - 15 % of the weight more preferably 0.1 to 30% of the weight to the sum of an acrylic copolymer and a photoreaction polymerization nature compound which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain. The effectiveness of raising photosensitivity if there are too few amounts of a sensitizer is not demonstrated, but the component by which optical bridge formation will be carried out if there are too many amounts of a sensitizer decreases too much, and there is a possibility that the survival rate of the exposure section at the time of development may become small too much.

[0017] In the photosensitive conductive paste of this invention, particles, such as a metallic oxide, a silicon oxide, and a boron oxide, may be added as a joint component with the substrate at the time of baking. As the concrete example, although an aluminum oxide, an aluminum silicate, chromic oxide, nickel oxide, cobalt oxide, ferrous oxide, a cuprous oxide, a cupric oxide, an oxidization yttrium, a zirconium dioxide, magnesium oxide, the barium oxide, lead borosilicate, a hoe silicic-acid bismuth, hoe silicic-acid barium, calcium borosilicate, etc. are mentioned, it is not necessarily limited to especially these. In order to form a conductor pattern with a line breadth of 100 micrometers or less, as for these particles, it is desirable for 50 micrometers or less of mean particle diameter to be 30 micrometers or less more preferably. 0.5- of the metal component particle

to which the addition usually has conductivity when adding these particles -- it is 1 - 10 % of the weight more preferably 20% of the weight. The effectiveness which will combine a substrate and a conductor pattern if there are too few additions of a joint component particle is not demonstrated, but if there are too many additions of a joint component particle, the electric resistance of a conductor pattern will become large too much.

[0018] Since the thermal stability at the time of preservation is raised to the photosensitive conductive paste of this invention, thermal polymerization inhibitor can also be added. As a concrete example of thermal polymerization inhibitor, especially although a hydroquinone, an N-nitroso diphenylamine, phenothiazin, a p-t-butyl catechol, N-N phenylnaphthylamine, 2, 6-G t-butyl-p-methyl phenol, clo RANIRU, pyrogallol, etc. are mentioned, it is not limited to these. When adding thermal polymerization inhibitor, the addition is usually 0.5 - 10 % of the weight more preferably 0.1 to 20% of the weight to the sum of an acrylic copolymer and a photoreaction polymerization nature compound which has an ethylene nature partial saturation radical in a side chain. The effectiveness of raising the thermal stability at the time of preservation if there are too few amounts of thermal polymerization inhibitor is not demonstrated, but the component by which optical bridge formation will be carried out if there are too many amounts of thermal polymerization inhibitor decreases too much, and there is a possibility that the survival rate of the exposure section at the time of development may become small too much.

[0019] Moreover, to the photosensitive conductive paste of this invention, in order to prevent oxidation of the metal component particle which has the conductivity at the time of preservation, or an acrylic copolymer, an antioxidant may be added. As a concrete example of an anti-oxidant, 2,6-di-t-butyl-p-cresol butyl hydroxy anisole, 2, 6-G t-4-ethylphenol, 2,2'-methylene bis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-methylene bis - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 4,4'-thiobis - (3-methyl-6-t-butylphenol), 1, 1, 3-tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-t-buthylphenyl) butane, Although bis[3 and 3'-screw-(4'-hydroxy-3'-t-buthylphenyl) butyric acid] glycol ester, dilauryl

CHIOJ propionate, triphenyl phosphite, etc. are mentioned, it is not limited to especially these. When adding an antioxidant, the addition is 0.1 - 1 % of the weight more preferably 0.01 to 5% of the weight to total of the acrylic copolymer which usually has an ethylene nature partial saturation radical in the metal component particle which has conductivity, and a side chain, a photoreaction polymerization nature compound, and a photopolymerization initiator. The effectiveness which will prevent oxidation of the metal component particle which has the conductivity at the time of preservation, or an acrylic copolymer if there are too few amounts of an antioxidant is not demonstrated, but the component by which optical bridge formation will be carried out if there are too many amounts of an antioxidant decreases too much, and there is a possibility that the survival rate of the exposure section at the time of development may become small too much.

[0020] The photosensitive conductive paste of this invention is a blade coating machine, a bar coating machine, screen printing, etc., and is applied on a ceramic substrate or a green sheet. In addition, by adhesion assistants, such as a silane coupling agent, an aluminum chelating agent, and a titanium chelating agent, if the substrate front face is processed, the spill of the exposure pattern at the time of development can be suppressed.

[0021] When the organic solvent is contained in the paste after applying a paste on a substrate, an air dried, stoving, a vacuum drying, etc. remove an organic solvent. Then, the spreading film is exposed using the usual photo mask. In this case, as an activity beam of light used, although ultraviolet rays, an electron ray, an X-ray, etc. are mentioned, in these, ultraviolet rays are desirable and a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a halogen lamp, germicidal lamp glass, etc. are mentioned as that light source, for example. An ultrahigh pressure mercury lamp is suitable in these light sources. Moreover, it is desirable to perform exposure in nitrogen-gas-atmosphere mind or a vacuum.

[0022] After exposure, although negatives are developed using a developer, the

**** method and a spray method can be used in this case. The organic solvent which the acrylic copolymer which has an ethylene nature partial saturation radical, a photoreaction polymerization nature compound, and the mixture of a photopolymerization initiator can dissolve in the aforementioned side chain as a developer can be used. Moreover, water may be added to this organic solvent in the range in which the solvent power is not lost. Moreover, when a carboxyl group exists in the side chain of an acrylic copolymer, an alkali water solution can also be developed. Although metal alkali water solutions, such as a sodium-hydroxide water solution and a calcium-hydroxide water solution, can also be used as an alkali water solution, the way which used the organic alkali water solution is [that an alkali component is easy to be removed at the time of baking] desirable. As an example of organic alkali, although tetramethylammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide, monoethanolamine, diethanolamine, etc. are mentioned, it is not necessarily limited to especially these. The concentration of an alkali water solution is usually 0.1 - 10 % of the weight more preferably 0.01 to 20% of the weight. If alkali concentration is too low, an unexposed part will not be removed, but if alkali concentration is too high, there is a possibility that the metal component particle which has conductivity may corrode. In addition, when negatives are developed with an organic solvent, it is desirable to carry out a rinse with organic solvents and water, such as a hexane, a pentane, and ethyl alcohol, immediately after development, and when negatives are developed in an alkali water solution, it is desirable to carry out a rinse in the thin water solution of water or an acid immediately after development.

[0023] In this way, the obtained pattern is heat-treated at the temperature of 500-2000 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, and an organic copolymer pyrolyzes, is removed and it usually turns into a metaled conductor pattern.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these.

[0025] Having taught 100g of isopropyl alcohol to 4 opening flask of 11000ml of examples, having kept this at 80 degrees C all over the oil bath, and performing a N2 seal and stirring, N.N-azobisisobutyronitril 2g was mixed to 30g of methyl methacrylates, styrene 40g, and 30g of methacrylic acids, and this was dropped at them over 30 minutes with the dropping funnel. And after continuing a reaction for 4 hours, and adding 1g of hydroquinone monomethyl ether, it returned to ordinary temperature and the polymerization was completed. Thus, what was obtained was made into Polymer A. Keeping this at 75 degrees C, 40g of glycidyl methacrylates and triethyl benzyl ammoniumchloride 3g were added, and it was made to react for 3 hours, after adding 100g for isopropyl alcohol to this polymer A next. Thus, what was obtained was made into Polymer B. When the conversion of glycidyl methacrylate was searched for from change of the polymer acid number before and behind a reaction, it was 70% here. Therefore, the amount of addition was the 0.73-mol equivalent.

[0026] Under ultraviolet-rays cutoff, after dissolving [Polymer B] 6g and 1.2g of 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanones for 6g and 2-hydroxyethyl methacrylate in ethylcellosolve 12g, 46.8g and 1.2g of lead borosilicate particles with a mean particle diameter of 1 micrometer were mixed for the copper particle with a mean particle diameter of 4 micrometers, and photosensitive conductive paste was created.

[0027] By the silane coupling agent, on the alumina ceramic substrate which processed the front face, the doctor blade was used and photosensitive conductive paste was applied, and it placed for 5 minutes on the 80-degree C hot plate after that, and dried, and the film with a thickness of about 30 micrometers was obtained. The pattern mask of this film surface is carried out, and they are the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind, and 25 mW/cm². Exposure was performed for 10 minutes using the ultrahigh pressure mercury lamp of an output, next it was immersed in the 1-% of the weight water solution of monoethanolamine, negatives were developed, water washed after that, and the pattern with a line breadth of 80 micrometers was obtained. This was heat-

treated at the step for [500 degrees-C] 30 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind, and for [850 degrees-C] 30 minutes, and the line breadth of 80 micrometers, the thickness of about 20 micrometers, and a conductor pattern with a sheet resistance of about 30mohm [/lot] were obtained.

[0028] Instead of 2-hydroxyethyl methacrylate 6g, photosensitive conductive paste was similarly created in the example 2 example 1 except using 2-hydroxyethyl acrylate 6g. This was used, the same actuation as an example 1 was performed, and the line breadth of 80 micrometers, the thickness of about 20 micrometers, and a conductor pattern with a sheet resistance of about 30mohm [/lot] were obtained.

[0029] Having taught 100g of isopropyl alcohol to 4 opening flask of 31000ml of examples, having kept this at 80 degrees C all over the oil bath, and performing a N2 seal and stirring, N.N-azobisisobutyronitril 2g was mixed to 10g of methyl methacrylates, styrene 60g, and 30g of methacrylic acids, and this was dropped at them over 30 minutes with the dropping funnel. And after continuing a reaction for 4 hours, and adding 1g of hydroquinone monomethyl ether, it returned to ordinary temperature and the polymerization was completed. Thus, what was obtained was made into Polymer C. Keeping this at 75 degrees C, 40g of glycidyl methacrylates and triethyl benzyl ammoniumchloride 3g were added, and it was made to react for 3 hours, after adding 100g for isopropyl alcohol to this polymer C next. Thus, what was obtained was made into Polymer D. When the conversion of glycidyl methacrylate was searched for from change of the polymer acid number before and behind a reaction, it was 70% here. Therefore, the amount of addition was the 0.73-mol equivalent.

[0030] Under ultraviolet-rays cutoff, after dissolving [Polymer D] 7g and 1.2g of 2-methyl-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanones for 5g and 2-hydroxyethyl methacrylate in ethylcellosolve 12g, 46.8g and 1.2g of lead borosilicate particles with a mean particle diameter of 1 micrometer were mixed for the copper particle with a mean particle diameter of 4 micrometers, and photosensitive conductive paste was created. This was used, the same actuation

as an example 1 was performed, and the line breadth of 80 micrometers, the thickness of about 20 micrometers, and a conductor pattern with a sheet resistance of about 30mohm [/lot] were obtained.

[0031]

[Effect of the Invention] performing exposure, development, and heat treatment using this, since the photosensitive conductive paste of this invention was constituted like **** -- a ceramic substrate top -- a conductor pattern with a line breadth of 100 micrometers or less -- certain -- it can obtain -- ***** -- the remarkable practical use effectiveness is done so.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-67405

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| H 01 B 1/22 | A | 7244-5G | | |
| C 09 J 4/02 | P D R | 7242-4J | | |
| H 05 K 1/09 | D | 8727-4E | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-227876 | (71)出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)9月9日 | (72)発明者 | 野村 秀史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72)発明者 | 浅野 昌也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |
| | | (72)発明者 | 北川 隆夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内 |

(54)【発明の名称】 感光性導電ペースト

(57)【要約】

【構成】この発明は導電性を有する金属成分粒子、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、および、光重合開始剤を含有する感光性導電ペーストである。

【効果】本発明の感光性導電ペーストを塗布して形成した膜に、パターンマスクを行い露光し、その後、現像液を用いた現像を行うことにより、線幅100μm以下のパターンが得られた。これを加熱処理することにより、線幅100μm以下の導体パターンが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 導電性を有する金属成分粒子、(b) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、(c) 光反応重合性化合物、および(d) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性導電ペースト。

【請求項2】 側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体が少なくともメタクリル酸メチルを共重合成分として含むことを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項3】 側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体が、カルボキシル基を有するアクリル系主鎖ポリマにグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物を付加させたものである請求項1記載の感光性導電ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセラミック回路基板上に導体パターンを形成するための感光性導電ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、セラミック基板上に導体パターンを形成する場合、導体ペーストをスクリーン印刷する方法が用いられている。スクリーン印刷法での解像度は、アルミニウムセラミック基板やガラスセラミック基板に導体パターンを形成する、銀、銀-白金などの銀系ペーストや、銅、ニッケルなどの半導体ペーストでは、 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ が現状であり、より微細なパターンを形成するのは容易ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる従来技術の欠点に鑑み創案されたもので、その目的とするところは、 $100 \mu\text{m}$ 以下の導体パターンを、セラミック基板上に、容易に形成することを可能にする感光性導電ペーストを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、(a) 導電性を有する金属成分粒子、(b) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、(c) 光反応重合性化合物、および(d) 光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性導電ペーストによって達成される。

【0005】 上記の感光性導電ペーストは、焼結済みのセラミック基板、あるいは、未焼成のセラミック粉体を有機結合剤、可塑剤、溶剤などを用いてスラリー状にし、ドクターブレード法などでシート状に造膜したもの（一般にグリーンシートと呼ばれる）の上に塗布される。次いで、塗布膜面上がパターンマスクで覆われ、露光が行われる。そして、現像液への浸漬により未露光部が除去され、導電性を有する金属成分粒子と有機共重合

体からなる微細なパターンが得られる。その後、高温で焼成して有機共重合体を熱分解して除去することにより、微細な金属の導体パターンを得ることができる。

【0006】 本発明で用いられる導電性を有する金属成分粒子は、金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属およびこれらの合金の粒子や、銅、ニッケル、モリブデン、タンゲステンなどの半導体およびこれらの合金の粒子などである。これらの粒子は、線幅 $100 \mu\text{m}$ 以下の導体パターンを形成するためには、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0007】 本発明の側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体は、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させて形成したアクリル系主鎖ポリマにエチレン性不飽和基をペンドントとして付加させることによって製造することができる。

【0008】 不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、または、これらの酸無水物などが挙げられる。一方、エチレン性不飽和化合物の具体的な例としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸s e c -ブチル、メタクリル酸s e c -ブチル、アクリル酸イソ-ブチル、メタクリル酸イソ-ブチル、アクリル酸t e r t -ブチル、メタクリル酸t e r t -ブチル、アクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸n-ペンチル、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどが挙げられるが特にここに挙げたものに限られるものではない。そして、これらのアクリル系主鎖ポリマの共重合成分として、前記に挙げたエチレン性不飽和化合物の中から少なくともメタクリル酸メチルを含むことによって、熱分解性の良好な共重合体を得ることができる。

【0009】 エチレン性不飽和基を有するペンドントとしてはビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基のようなものがある。このようなペンドントをアクリル系主鎖ポリマに付加させる方法は、アクリル系主鎖ポリマ中のカルボキシル基にグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライドを付加反応させて作る方法が一般的である。

【0010】 ここで言うグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライドとしてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロロトリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテル、アクリル酸クロライドメタアクリル酸クロライド、アリルクロラ

イド、メタアリルクロライドなどが挙げられる。また、これらのエチレン性不飽和化合物あるいはアクリル酸クロライドの付加量は、アクリル系主鎖ポリマ中のカルボキシル基に対して0.05～1モル当量が望ましく、さらに好ましくは0.1～1モル当量が望ましい。エチレン性不飽和化合物の付加量が0.05モル当量未満では、感光特性が不良となり、パターンの形成が困難になる。

【0011】本発明で使用される光反応重合性化合物は、光反応性を有する炭素-炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例として、アリルアクリラート、ベンジルアクリラート、ブトキシエチルアクリラート、ブトキシトリエチレングリコールアクリラート、シクロヘキシルアクリラート、ジシクロペニタニルアクリラート、ジシクロペニテニルアクリラート、2-エチルヘキシルアクリラート、グリセロールアクリラート、グリシジルアクリラート、ヘプタデカフロロデシルアクリラート、2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボニルアクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラート、イソデシルアクリラート、イソオクチルアクリラート、ラウリルアクリラート、2-メトキシエチルアクリラート、メトキシエチレングリコールアクリラート、メトキシジエチレングリコールアクリラート、オクタフロロペンチルアクリラート、フェノキシエチルアクリラート、ステアリルアクリラート、トリフロロエチルアクリラート、アリル化シクロヘキシルジアクリラート、ビスフェノールAジアクリラート、1,4-ブタンジオールジアクリラート、1,3-ブチレングリコールジアクリラート、エチレングリコールジアクリラート、ジエチレングリコールジアクリラート、トリエチレングリコールジアクリラート、ポリエチレングリコールジアクリラート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリラート、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリラート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリラート、グリセロールジアクリラート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ポリプロピレングリコールジアクリラート、トリグリセロールジアクリラート、トリメチロールプロパントリアクリラートおよび上記のアクリラートをメタクリラートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0012】本発明で用いる光重合開始剤は周知のものであり、その具体的な例として、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケト

ン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 p -t-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスペロン、メチレンアントロン、4-アジドベンゼルアセトフェノン、2,6-ビス(p -アジドベンジリデン)シクロヘキサン、6-ビス(p -アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサン、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(α -メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム、1-ジフェニル-2-エトキシカルボニル)オキシム、1-エトキシカルボニル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、また、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4'-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0013】本発明の感光性導電ペーストにおいて、導電性を有する金属成分粒子は、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物および光重合開始剤の総和に対し、重量比で1～20倍量、より好ましくは、2～10倍量であることが望ましい。導電性を有する金属成分粒子の量が少なすぎれば、形成される導体パターンの電気抵抗が大きくなりすぎる。一方、導電性を有する金属成分粒子の量が多すぎれば、微細な導体パターンを形成することが困難になる。また、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体は、光反応重合性化合物に対して、通常、重量比で0.1～1.0倍量用いる。該アクリル系共重合体の量が少なすぎれば、ペーストの粘度が小さくなりすぎ、導電性を有する金属成分粒子のペースト中での分散の均

性が不良となるおそれがある。一方、アクリル系共重合体の量が多すぎれば、未露光部の現像液への溶解性が不良となる。さらに、光重合開始剤は、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応重合性化合物の和に対し、通常、0.1～50重量%、より好ましくは、2～25重量%用いる。光重合開始剤の量が少なすぎれば、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、光架橋される成分が少なくなりすぎ、現像時における露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0014】本発明の感光性導電ペーストは、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤を光反応重合性化合物に溶解し、この溶液に導電性を有する金属成分粒子を分散させることにより製造することができるが、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤が光反応重合性化合物に溶解しない場合、あるいは、溶液の粘度を調節したい場合には、該アクリル系共重合体、光重合開始剤および光反応重合性化合物の混合物が溶解可能である有機溶媒を加えてもよい。この時使用される有機溶媒は、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光重合開始剤および光反応重合性化合物の混合物を溶解し得るものであればよく、特に限定されないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、マーブチロラクトンなどや、これらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が好適に用いられる。

【0015】また、光感度を向上させうる増感剤を、本発明の感光性導電ペーストに添加してもよい。増感剤の具体的な例として、2, 5-ビス(4'-ジエチルアミノペンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサン、2, 6-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、ミヒラーケトン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-1-イソナフトチアゾール、1, 3-ビス(4'-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3-ビス(4'-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N'-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ

安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、1-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明ではこれらの増感剤を1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても作用するものがある。

【0016】増感剤を本発明の感光性導電ペーストに添加する場合、その添加量は、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応重合性化合物の和に対し、通常、0.1～30重量%、より好ましくは、0.5～15重量%である。増感剤の量が少なすぎれば、光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば、光架橋される成分が少なくなりすぎ、現像時における露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0017】本発明の感光性導電ペーストには、焼成時における基板との結合成分として、金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加してもよい。その具体的な例として、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、亜酸化銅、酸化第二銅、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、ホウケイ酸鉛、ホウケイ酸ビスマス、ホウケイ酸バリウム、ホウケイ酸カルシウムなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。これらの微粒子は、線幅100μm以下の導体パターンを形成するためには、平均粒径が50μm以下、より好ましくは、30μm以下であることが望ましい。これらの微粒子を添加する場合、その添加量は通常、導電性を有する金属成分粒子の0.5～20重量%、より好ましくは、1～10重量%である。結合成分微粒子の添加量が少なすぎれば、基板と導体パターンを結合する効果が発揮されず、結合成分微粒子の添加量が多すぎれば、導体パターンの電気抵抗が大きくなりすぎる。

【0018】本発明の感光性導電ペーストに、保存時の熱的な安定性を向上させるため、熱重合禁止剤を添加することもできる。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-t-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2, 6-ジ-t-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられるが特にこれらに限定されない。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応重合性化合物の和に対し、通常、0.1～20重量%、より好ましくは、0.5～10重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎれば、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、光架橋される成分

が少なくなりすぎ、現像時における露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0019】また、本発明の感光性導電ペーストには、保存時における、導電性を有する金属成分粒子、あるいは、アクリル系共重合体の酸化を防ぐために、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の具体的な例として、2, 6-ジ-*t*-ブチル-p-クレゾールブチル化ヒドロキシアニゾール、2, 6-ジ-*t*-4-エチルフェノール、2, 2'-メチレンービス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンービス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシー-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシー-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、導電性を有する金属成分粒子、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物および光重合開始剤の総和に対し、0.01~5重量%、より好ましくは、0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なすぎれば、保存時の導電性を有する金属成分粒子、あるいは、アクリル系共重合体の酸化を防ぐ効果が発揮されず、酸化防止剤の量が多くすぎれば、光架橋される成分が少なくなりすぎ、現像時における露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0020】本発明の感光性導電ペーストは、ブレードコーナー、バーコーナー、スクリーン印刷法などで、セラミック基板やグリーンシート上に塗布される。なお、シランカップリング剤、アルミニウムキレート剤、チタニウムキレート剤などの接着助剤で、基板表面を処理しておくと、現像時の露光パターンの流失を抑えることができる。

【0021】ペーストを基板上に塗布した後、ペーストに有機溶媒が含まれている場合は、風乾、加熱乾燥、真空乾燥などにより、有機溶媒を除去する。この後、塗布膜は通常のフォトマスクを用いて露光される。この際に使用される活性光線としては、たとえば、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中では紫外線が好ましく、その光源としては、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが挙げられる。これらの光源の中で超高圧水銀灯が好適である。また、露光は窒素雰囲気中、あるいは、真空中で行うのが好ましい。

【0022】露光後、現像液を使用して現像を行うが、この場合、侵漬法やスプレー法を用いることができる。現像液としては、前記の側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、およ

び、光重合開始剤の混合物が溶解可能である有機溶媒が使用できる。また、該有機溶媒に、その溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。また、アクリル系共重合体の側鎖にカルボキシル基が存在する場合、アルカリ水溶液でも現像することができる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用することもできるが、有機アルカリ水溶液を用いたほうが、焼成時にアルカリ成分が除去されやすく好ましい。有機アルカリの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるわけではない。アルカリ水溶液の濃度は、通常、0.01~20重量%、より好ましくは、0.1~10重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば、未露光部が除去されず、アルカリ濃度が高すぎれば、導電性を有する金属成分粒子が腐食するおそれがある。なお、有機溶媒で現像した場合は、現像直後に、ヘキサン、ペンタン、エチルアルコールなどの有機溶媒や水でリーンすることが好ましく、アルカリ水溶液で現像した場合は、現像直後に、水あるいは酸の稀薄水溶液でリーンすることが好ましい。

【0023】こうして得られたパターンは、通常、窒素雰囲気下、500~2000°Cの温度で加熱処理され、有機共重合体が熱分解して除去されて、金属の導体パターンとなる。

【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】実施例1

1000mlの4つロフラスコにイソプロピルアルコールを100g仕込み、これをオイルバス中で80°Cに保ち窒素シール、攪拌を行いながらメタクリル酸メチル30gとスチレン40g、メタクリル酸30gにN,N-アゾビスイソブチロニトリル2gを混合してこれを滴下ロートで30分かけて滴下した。そして、4時間反応を続けた後、ハイドロキノンモノメチルエーテルを1g添加してから常温に戻し重合を完了した。この様にして得られたものをポリマAとした。つぎにこのポリマAにイソプロピルアルコールを100gを添加した後、これを75°Cに保ちながらメタクリル酸グリシジル40gとトリエチルベンジルアンモニウムクロライド3gを添加し3時間反応させた。この様にして得られたものをポリマBとした。ここでメタクリル酸グリシジルの反応率は、反応前後のポリマ酸価の変化から求めたところ70%であった。したがって付加量は0.73モル当量であった。

【0026】紫外線遮断下で、エチルセロソルブ12gにポリマBを6g、2-ヒドロキシエチルメタクリラートを6g、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニ

ル] - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパンを 1. 2 g 溶解させた後、平均粒径 4 μm の銅微粒子を 4.6. 8 g、平均粒径 1 μm のホウケイ酸鉛微粒子を 1. 2 g 混合して、感光性導電ペーストを作成した。

【0027】シランカップリング剤で表面を処理したアルミナセラミック基板上に、感光性導電ペーストをドクターブレードを用いて塗布し、その後、80°Cのホットプレート上に 5 分間置いて乾燥し、厚み約 30 μm の膜を得た。この膜面をパターンマスクし、窒素雰囲気下、25 mW/cm² の出力の超高圧水銀灯を用いて 10 分間露光を行い、次に、モノエタノールアミンの 1 重量% 水溶液に浸漬して現像し、その後、水で洗浄して、線幅 80 μm のパターンを得た。これを窒素雰囲気下、50 0°C 30 分間、850°C 30 分間のステップで加熱処理し、線幅 80 μm 、厚み約 20 μm 、シート抵抗約 30 mΩ/□ の導体パターンを得た。

【0028】実施例 2

実施例 1 で 2 - ヒドロキシエチルメタクリラート 6 g の代わりに、2 - ヒドロキシエチルアクリラート 6 g を用いる以外は同様にして、感光性導電ペーストを作成した。これを使用して、実施例 1 と同様の操作を行い、線幅 80 μm 、厚み約 20 μm 、シート抵抗約 30 mΩ/□ の導体パターンを得た。

【0029】実施例 3

1000 ml の 4 口フラスコにイソプロピルアルコールを 100 g 仕込み、これをオイルバス中で 80°C に保ち窒素シール、攪拌を行なながらメタクリル酸メチル 10 g とスチレン 60 g、メタクリル酸 30 g に N. N - アゾビスイソブチロニトリル 2 g を混合してこれを滴下

ロートで 30 分かけて滴下した。そして、4 時間反応を続けた後、ハイドロキノンモノメチルエーテルを 1 g 添加してから常温に戻し重合を完了した。この様にして得られたものをポリマ C とした。つぎにこのポリマ C にイソプロピルアルコールを 100 g を添加した後、これを 75°C に保ちながらメタクリル酸グリシジル 40 g とトリエチルベンジルアンモニウムクロライド 3 g を添加し 3 時間反応させた。この様にして得られたものをポリマ D とした。ここでメタクリル酸グリシジルの反応率は、反応前後のポリマ酸価の変化から求めたところ 70% であった。したがって付加量は 0.73 モル当量であった。

【0030】紫外線遮断下で、エチルセロソルブ 12 g にポリマ D を 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリラートを 7 g、2 - メチル - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパンを 1. 2 g 溶解させた後、平均粒径 4 μm の銅微粒子を 4.6. 8 g、平均粒径 1 μm のホウケイ酸鉛微粒子を 1. 2 g 混合して、感光性導電ペーストを作成した。これを使用して、実施例 1 と同様の操作を行い、線幅 80 μm 、厚み約 20 μm 、シート抵抗約 30 mΩ/□ の導体パターンを得た。

【0031】

【発明の効果】本発明の感光性導電ペーストは上述のごとく構成したので、これを用いて、露光、現像および熱処理を行うことにより、セラミック基板上に線幅 100 μm 以下の導体パターンを確実に得ることができという顕著な実用効果を奏するものである。